

REMARKS

Claims 19 and 21-48 are pending in the present application. Claims 19, 21, 31, 33 and 35 are herein amended. Claim 20 is herein cancelled. The specification is herein amended.

New claims 40-48 have been added.

Claim Rejection under §103(a)

Claims 19 and 20 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Tour et al (U.S. 5,904,852) in view of Konarev et al (Mol. Complexes, Jour Solid State, 168, 2002, 474-485). Applicants respectfully traverse this rejection.

The presently claimed invention is directed to a method for separation of a specific fullerene from a fullerene mixture having C60, C70 and higher fullerenes, having greater than 70 carbon atoms.

In the presently claimed method, an amine is added to a solution that contains a mixture of fullerenes in a solvent, to form a complex with a specific fullerene from the mixture. When the amine-fullerene complex is formed, the complex is insoluble in the solvent. The complex is separated from the solution, in which the other fullerenes are dissolved, thus the specific fullerene is separated from the fullerene mixture.

Tour discloses separation of fullerene using column chromatography. However, Tour does not disclose, teach, provide any reason or suggest an amine-fullerene complex.

In the presently claimed method, a fullerene mixture is brought into contact with an amine in a solvent to form a complex of a specific fullerene with the amine, the complex is insoluble in the solvent, and the complex is separated from a solution in which the other

fullerenes are dissolved. The separation of the amine-fullerene complex can be performed via precipitation, crystallization, etc.

The separation of the amine-fullerene complex is completely different from the separation method of Tour, wherein column chromatography is used.

The presently claimed method allows for easy and low-cost separation. It is free from the problems that exist when using conventional methods, such as chromatography, separation using a host compound, and the like separation. The problems associated with conventional methods of separation, such as column chromatography, are discussed further in the Background Art section of the specification.

Konarev discloses preparation of a series of new molecular complexes of C60 and C70 with substituted amines. While Konarev discloses the formation of an amine complex with a fullerene, Konarev fails to disclose, teach, provide any reason or suggest the separation of the complex.

Konarev does not disclose, teach, provide any reason or suggest the advantages of the formation of an amine-fullerene complex when the fullerene separation is performed using column chromatography.

Both Konarev and Tour fail to disclose, teach, provide any reason or suggest the efficiency of fullerene separation when separation is performed by the formation of an amine-fullerene complex.

Accordingly, there is no motivation to combine Tour and Konarev.

Furthermore, a combination of Tour and Konarev would not have yielded the presently claimed fullerene separation method.

The amine-fullerene complex of the presently claimed method is insoluble in the solvent. The insoluble amine-fullerene complex is unable to be separated by the column chromatography method taught by Tour.

The combined reading of Tour in view of Konarev does not render the presently claimed method obvious.

Favorable reconsideration is earnestly solicited.

Claim 21 was rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Tour et al (U.S. 5,904,852) in view of Konarev et al (Mol. Complexes, Jour Solid State, 168, 2002, 474-485), further in view of Bhasikuttan et al (Interaction of Triplet State, Journal of Photochemistry and Photobiology, 143, 2001, 17-21). Applicants respectfully traverse this rejection.

Tour in view of Konarev does not render the presently claimed method obvious for the reasons discussed above. The deficiencies of Tour in view of Konarev are not overcome by the disclosure of Bhasikuttan.

Bhasikuttan does not disclose, teach, provide any reason or suggest the dissociation of an amine-fullerene complex into a fullerene and an amine.

Bhasikuttan discloses in reaction 12 a fullerene anion radical that reacts with an amine cation radical to yield an exciplex. An exciplex is unrelated to the amine-fullerene complex disclosed in the presently claimed method.

Thus, the combined reading of Tour in view of Konarev, further in view of Bhasikuttan fails to render the presently claimed method obvious. Favorable reconsideration is earnestly solicited.

Claim 22 was rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Tour et al (U.S. 5,904,852) in view of Konarev et al (Mol. Complexes, Jour Solid State, 168, 2002, 474-485), further in view of Bhasikuttan et al (Interaction of Triplet State, Journal of Photochemistry and Photobiology, 143, 2001, 17-21) as applied to claims 19, 21-22, further in view of Choudhury et al (WO2002/079142). Applicants respectfully traverse this rejection.

Tour in view of Konarev further in view of Bhasikuttan does not render the presently claimed method obvious for the reasons discussed above. The deficiencies of Tour in view of Konarev further in view of Bhasikuttan are not overcome by the disclosure of Choudhury.

Choudhury discloses a process for the production of amides from amines using carboxylic acids. Choudhury discloses various reactions between amines and acids, such as carboxylic acid and hydrochloric acid. However, Choudhury fails to disclose, teach, provide any reason or suggest the dissociation of an amine-fullerene complex into a fullerene and an amine.

Thus, the combined reading of Tour, Konarev, Bhasikuttan and Choudhury fails to render the presently claimed method obvious. Favorable reconsideration is earnestly solicited.

Claims 29, 31, 33 and 35 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Tour et al (U.S. 5,904,852) in view of Konarev et al (Mol. Complexes, Jour Solid State, 168, 2002, 474-485) in view of Nakamura et al (U.S. 6,765,098). Applicants respectfully traverse this rejection.

Application No.: 10/574,805
Art Unit: 4181

Amendment under 37 CFR §1.111
Attorney Docket No.: 062328

As presented above, Tour in view of Konarev does not render the presently claimed method obvious. The deficiencies of Tour in view of Konarev are not overcome by the disclosure of Nakamura. Favorable reconsideration is earnestly solicited.

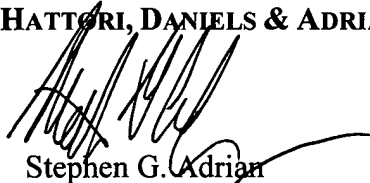
For at least the foregoing reasons, the claimed invention distinguishes over the cited art and defines patentable subject matter. Favorable reconsideration is earnestly solicited.

Should the Examiner deem that any further action by applicants would be desirable to place the application in condition for allowance, the Examiner is encouraged to telephone applicants' undersigned attorney.

If this paper is not timely filed, Applicants respectfully petition for an appropriate extension of time. The fees for such an extension or any other fees that may be due with respect to this paper may be charged to Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,

WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP



Stephen G. Adrian
Attorney for Applicants
Registration No. 32,878
Telephone: (202) 822-1100
Facsimile: (202) 822-1111

SGA/BKM/adp

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-253882

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

B23K 35/26
C22C 13/02
H05K 3/34

(21)Application number : 08-091814

(71)Applicant : SENJU METAL IND CO LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1996

(72)Inventor : MURATA TOSHIICHI
NOGUCHI HIROSHI
KISHIDA SADAOK
TAGUCHI NARUTOSHI
HORI TAKASHI
OISHI MAKOTO

(54) LEAD FREE SOLDERING ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower a soldering temp. by specifying a composition of the lead free soldering alloy having Sn principal ingredient so as to eliminate thermal damage to electronic parts, be strong in mechanical strength and hardly causes cracking.

SOLUTION: The lead free soldering alloy contains 2-10wt.% Zn, 10-30wt.% Bi, 0.05-2wt.% Ag and the balance Sn, further has $\leq 200^{\circ}\text{C}$ liquidus temp. and $\geq 170^{\circ}\text{C}$ peak temp. By this method, the soldering alloy has not only excellent mechanical strength but appropriate elongation percentage, further has a feature of hardly causing crack.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3340021

[Date of registration] 16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-253882

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/26	3 1 0		B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
C 2 2 C 13/02			C 2 2 C 13/02	
H 0 5 K 3/34	5 1 2		H 0 5 K 3/34	5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-91814	(71) 出願人	000199197 千住金属工業株式会社 東京都足立区千住橋戸町23番地
(22) 出願日	平成8年(1996)3月22日	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
		(72) 発明者	村田 敏一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	野口 博司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛フリーはんだ合金

(57) 【要約】

【課題】 S n主成分の鉛フリーはんだ合金であるにもかかわらず、実質的に凝固するピーク温度が170℃以上、液相線温度が200℃以下という従来のS b-P b共晶合金に近い、はんだ付け温度を低くすることができ、電子部品に熱損傷を与えることがない。

【解決手段】 Z n 2~10重量%、B i 10~30重量%、A g 0.05~2重量%、残部S nからなり、液相線温度が200℃以下、ピーク温度が170℃以上の鉛フリーはんだ合金であり、さらにこれらの合金にPを0.001~1重量%添加することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn2～10重量%、Bi10～30重量%、Ag0.05～2重量%、残部Snからなり、しかも液相線温度が200℃以下であるとともにピーク温度が170℃以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項2】 前記合金には、Pが0.001～1重量%添加されていること特徴とする請求項1記載の鉛フリーはんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉛を全く含有せず、しかも従来のSn-Pb共晶はんだに近い特性を有するはんだ合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器のはんだ付けに用いられるはんだ合金としては、Sn-Pb合金が一般的であり、古来より長い間使用されてきていた。Sn-Pb合金は、共晶組成(63Sn-37Pb)の融点が183℃という低いものであり、そのはんだ付け温度は230～240℃という熱に弱い電子部品に対しては熱損傷を与えることがない温度である。しかもSn-Pb合金は、はんだ付け性が極めて良好であるとともに、液相線温度と固相線温度間の温度差がなく、はんだ付け時に直ぐに凝固して、はんだ付け部に振動や衝撃が加わってもヒビ割れや剥離を起こさないという優れた特長を有している。

【0003】 一般に、テレビ、ビデオ、ラジオ、テープレコーダー、コンピューター、複写機のような電子機器は、故障したり、古くなって使い勝手が悪くなったりした場合は、廃棄処分される。これらの電子機器は、外枠やプリント基板がプラスチックのような合成樹脂であり、また導体部やフレームが金属製であるため、焼却処分ができず、ほとんどが地中に埋められている。

【0004】 ところで近年、ガソリン、重油等の石化燃料の多用により、大気中に硫酸酸化物が大量に放出され、その結果、地上に降る雨は酸性雨となっている。酸性雨は地中に埋められた電子機器のはんだを溶出させて地下に染み込み、地下水を汚染するようになる。このように鉛を含んだ地下水を長年飲用していると、人体に鉛分が蓄積され、鉛毒を起こす虞が出てくる。このような機運から、電子機器業界では鉛を含まないはんだ、所謂「鉛フリーはんだ合金」の出現が望まれてきている。

【0005】 従来より鉛フリーはんだ合金としてSn主成分のSn-Ag合金やSn-Sb合金があった。Sn-Ag合金は、最も溶融温度の低い組成がSn-3.5Agの共晶組成で、溶融温度が221℃である。この組成のはんだ合金のはんだ付け温度は260～280℃というかなり高い温度であり、この温度ではんだ付けを行うと熱に弱い電子部品は熱損傷を受けて機能劣化や破壊等を起こしてしまうものである。またSn-Sb合金

は、最も溶融温度の低い組成がSn-5Sbであるが、この組成の溶融温度は、固相線温度が235℃、液相線温度が240℃という高い温度であるため、はんだ付け温度は、Sn-3.5Ag合金よりもさらに高い280～300℃となり、やはり熱に弱い電子部品を熱損傷させてしまうものである。

【0006】 このようにSn-Ag合金やSn-Sb合金は溶融温度が高いため、これらの合金の溶融温度を下げる手段を講じたはんだ合金が多数提案されている。

10 (参照：特開平6-15476号公報、同6-344180号公報、同7-1178号公報、同7-40079号公報)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで電子部品を熱損傷させないはんだ付け温度としては、250℃以下が適当であり、この温度ではんだ付けするためには、はんだ合金の液相線温度は200℃以下が望ましい。しかしながら、液相線温度を下げる手段を講じた従来のはんだ合金でも液相線温度を200℃以下にすることは困難であるばかりでなく、たとえ液相線温度を200℃以下にすることができたとしても、合金が凝固する温度が低くすぎて、はんだ付け後にはんだ合金が凝固するまでに時間がかかり、はんだ付け直後に少しでも振動や衝撃(以下、振動等という)を受けると、はんだ付け部にヒビ割れが起こってしまうものであった。また従来の鉛フリーはんだ合金において液相線温度を下げ、凝固する温度を液相線温度に近付けたとしても、はんだ付け後の接着強度に弱いという問題があった。

20 【0008】 本発明は、液相線温度が200℃以下であるとともに、凝固する温度が液相線温度に近く、しかもはんだ付け後の接着強度が強いという鉛フリーはんだ合金を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 Sn主成分でSn-Pb合金の共晶に近い溶融温度を有する合金としては、Sn-9Zn(共晶温度：199℃)があるが、Sn-9Znは、はんだとして使用した場合、機械的強度が弱いという欠点があった。そこでSn-9Znの機械的強度を向上させるためにAg、Cu等を添加したものもあるが、これらの金属を添加して機械的強度を強くすると、溶融温度が高くなり、はんだ付け時に電子部品を熱損傷させてしまうことになる。

40 【0010】 そこで本発明者等は、鉛を含まないSn主成分のはんだで最も溶融温度の低いSn-Zn系はんだ合金を利用し、機械的強度を強くするとともに、溶融温度を上げないことについて鋭意研究を重ねた結果、Sn-Zn系はんだ合金にAgとBiを同時に添加すれば溶融温度を上げずに機械的強度を向上できることを見だし本発明を完成させた。

50 【0011】 本発明は、Zn2～10重量%、Bi10

～30重量%、Ag 0.05～2重量%、残部Snからなり、しかも液相線温度が200℃以下であるとともにピーク温度が170℃以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金である。

【0012】

【発明の実施の形態】一般に、合金を溶融した状態から冷却していくと、液体中に固体を晶出し始める液相線温度と、全てが完全に凝固し終わる固相線温度に熱の大きな放出がある。これを示差熱分析してみると液相線温度と固相線温度のところでチャートは山形となる。

【0013】しかるに、合金成分が三成分以上になると液相線温度と固相線温度の間に固相線温度よりも熱の放出の多い温度があり、固相線温度に至らないうちに、この温度でほとんどが凝固してしまうことがある。このような合金を示差熱分析してみると、液相線温度と固相線温度の間に固相線温度よりも熱放出の大きな山形のチャートを描くところから、この熱放出の大きい温度をピーク温度と称している。このピーク温度の大きい合金は、固相線温度まで下がらなくても、ほとんどが凝固して実質的な固相線温度となるものである。ピーク温度は170℃以上であれば、固相線温度がさらに低いところにあっても、はんだ合金として充分使用可能となる。

【0014】本発明では、Sn-Pb共晶はんだと同等の特性を有するはんだ合金とすべく開発したものであり、溶融温度、即ち液相線温度とピーク温度はSn-Pb合金の共晶温度である183℃近辺となるようにしてある。本発明で好ましい液相線温度は200℃以下である。はんだの液相線温度が200℃以下であれば、Sn-Pbの共晶組成のはんだと同様にはんだ付け温度を250℃以下とすることができ、電子部品への熱影響が少なくなる。

【0015】一般にはんだ合金は、固相線温度がなるべく液相線温度に近いものがよい。その理由は、固相線温度が低くてはんだ付け後にはんだが凝固するまでに時間がかかると、その間にはんだ付け部に多少の振動等が加わった場合、完全に凝固していないはんだ付け部にヒビ割れを生じさせてしまうからである。ところでSn-Zn系合金にBiを大量に添加すると液相線温度が下がるが、固相線温度はSn-Biの共晶温度である135℃が出てきてしまう。しかしながらSn-Zn-Bi系はんだ合金は、適宜な組合せを選択することにより、固相線温度が135℃であってもピーク温度を170℃以上にすることができる。

【0016】従って、はんだ合金の固相線温度がたとえ低くて、液相線温度と固相線温度間の温度差が大きくても、ピーク温度を液相線温度に近付けるようにすればSn-Pb共晶はんだと同等に使用できるようになる。

【0017】本発明のはんだ合金は、Zn 2～10重量%、Bi 10～30重量%、Ag 0.05～2重量%、残部Snからなるはんだ合金であり、この組成範囲内で

適宜な配合率にすると、ピーク温度が170℃以上、液相線温度が200℃以下のはんだ合金を得ることができる。この合金では、固相線温度としてSn-Biの共晶温度である135℃が出てくるが、ピーク温度を180℃近くにすることができる。従って、本発明のはんだ合金でははんだ付け時、はんだ合金は凝固する時間が早く、冷却時に振動等を受けてもはんだ付け部にヒビ割れは起こらない。

【0018】はんだの機械的特性については、接合強度がはんだ合金自体の引張り強度と略一致するものであるため、或る程度の引張り強度を有していなければならない。電子機器のはんだ付け用として必要な引張り強度は5Kgf/mm²以上である。

【0019】またはんだ合金に要求される特性としては、伸びがある。はんだ合金に液相線温度やピーク温度を下げるためにBiを大量に添加すると、はんだ合金は脆くなる。この脆さの傾向は伸びで判断でき、伸びが大きい程、脆さが少ないものである。本発明のはんだ合金は、伸びが10%以上となるものを使用して脆さが出ないようにする。

【0020】

【実施例】本発明で、Znの添加量が2重量%より少なかったり、10重量%よりも多くなったりすると、本発明が目的とする液相線温度を200℃以下にすることができなくなる。

【0021】また本発明で、Biの添加量が10重量%よりも少ないとSn-Zn系の液相線温度を200℃以下に下げることができず、しかるに30重量%を超えて添加すると伸びが少なくなって脆さが出てきてしまう。

【0022】Agは機械的強度を改善するとともに、Sn-Zn合金の耐食性を向上させる効果がある。Agは0.05重量%より少ない添加では、これらの効果が現れず、しかるに2重量%を超えて添加すると、液相線温度が急激に上昇してしまい、はんだ付け温度が高くなって電子部品に熱損傷を与えるようになる。

【0023】Znは非常に酸化しやすい金属であるため、Znを含むはんだ合金を溶融させると、優先的に酸化され、はんだ付け時に多量にZnの酸化物が発生してはんだ付け不良を起こすことがある。そのためZnを含むはんだ合金にPを添加すると、Pは溶融したはんだ合金の表面に薄い膜を形成し、はんだ合金が直接空気と触れるのを妨げて、はんだ合金自体が酸化するのを抑制することができる。Pの添加量は0.001重量%より少ないと酸化抑制の効果が現れず、しかるに1重量%よりも多くなるとはんだ付け性を害するようになる。

【0024】ここで本発明の代表的な実施例について記す。

【0025】○実施例1

Zn 8重量%、Bi 11重量%、Ag 0.1重量%、残部Snからなるはんだ合金は、固相線温度が164℃、

ピーク温度が189℃、液相線温度が195℃であり、このはんだ合金を自動はんだ付け装置のはんだ槽に入れ、はんだ合金の温度を250℃にしてプリント基板のはんだ付けを行ったところ、熱による電子部品の損傷や劣化はなかった。はんだ合金自体の引張り強度は11.6Kgf/mm²であり、この値は充分電子機器のはんだ付けに使用できるものである。また伸びも12%であるため、はんだ付け後の振動等によるヒビ割れの心配もない。

【0026】○実施例2

Zn9重量%、Bi16重量%、Ag0.2重量%、残部Snからなるはんだ合金は、固相線温度が135℃、ピーク温度が185℃、液相線温度が193℃であり、はんだ付け温度は250℃で電子部品に対する熱影響もなかった。また引張り強度は11.4Kgf/mm²という強*

*い値である。伸びは10%と少し下がるが、はんだ付け後の振動等によるヒビ割れは何ら問題のない値である。

【0027】○実施例3

Zn10重量%、Bi20重量%、Ag0.2重量%、P0.01重量%、残部Snからなるはんだ合金は、固相線温度が136℃、ピーク温度が180℃、液相線温度が187℃であり、はんだ付けを240℃で行ったところ、電子部品に対する熱影響はなかった。またこのはんだ合金をはんだ槽で溶融させたとき、実施例1、2よりも酸化物の発生量が少なく、酸化物回収作業が少なく済むものであった。

【0028】実施例および比較例を表1に示す。

【0029】

【表1】

試 験 順	成 分 (重量%)							相 線 温 度 (℃)			引 張 り 強 度 (Kgf/mm ²)	伸 び (%)	備 考
	Sn	Zn	Bi	Ag	In	P	その他	S.T	P.T	L.T			
1	残	8	11	0.1	-	-	-	184	189	195	11.6	12	
2	残	9	16	0.2	-	-	-	135	185	193	11.4	10	
3	残	10	20	0.2	-	0.01	-	136	180	187	11.7	10	
4	残	8	13	0.1	-	-	-	157	187	193	11.1	14	
5	残	8	22	0.3	-	-	-	135	178	183	11.7	11	
6	残	5	24	0.1	-	0.01	-	137	176	181	12.0	11	
7	残	7	18	0.3	-	0.01	-	134	183	189	11.7	10	
8	残	6	22	0.1	-	-	-	134	177	182	11.3	13	
1	残	9	-	-	-	-	-	199	-	199	6.8	63	公知合金
2	残	-	-	3.5	-	-	-	221	-	221	4.6	52	公知合金
3	残	-	-	-	-	-	Sb5	235	-	240	4.2	50	公知合金
4	残	-	10	-	10	-	-	163	-	240	5.5	10	特開7-1178号
5	残	-	20	5	-	-	Ca0.5	133	-	197	8.0	2	特開7-40078号
6	残	5	14	2	-	-	Sb2	182	-	183	6.7	1	特開7-5183号

※ S.T.: 固相線温度
P.T.: ピーク温度
L.T.: 液相線温度

【0030】実施例におけるはんだ合金は、はんだ付け 50 温度を250℃以下にすることができるため電子部品へ

の熱影響がなく、またピーク温度が液相線温度に近い
ため、はんだ付け後のヒビ割れが起きにくく、さらに電子
部品のはんだ付けに要求される引張り強度と伸びを有し
ている。

【0031】比較例1、2、3、4、5、6は引張り強
度が充分でなく、はんだ付け後の信頼性に劣るものであ
る。また比較例2、3、4は液相線温度が高いため、は
んだ付け温度も高くせざるを得ず、電子部品に対する熱
損傷が心配される。比較例4、5は固相線温度が低く、
はんだ付け後の冷却時にヒビ割れの虞がある。比較例
5、6は伸びが少ないため、電子機器に組み込み後、衝
撃を受けると剥離しやすくなる。 *

*【0032】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明のはんだ合金
は、Sn主成分であるにもかかわらず、液相線温度が2
00℃以下、ピーク温度が170℃以上で液相線温度に
近いという従来のSn-Pb共晶合金に類似の熔融温度
を有しているものであるため、はんだ付け温度も電子部
品に熱損傷を与えるほど高くしなくても済むものであ
り、さらに機械的強度に強いばかりでなく、適当な伸び
率を有しているため、はんだ付け後にヒビ割れを起こし
にくいという従来のSn主成分の鉛フリーはんだ合金に
ない優れた特長を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 岸田 貞雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 田口 稔孫
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属
工業株式会社内

(72)発明者 堀 隆志
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属
工業株式会社内
(72)発明者 大石 良
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属
工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-224880

(43)Date of publication of application : 13.08.2002

(51)Int.Cl.

B23K 35/22
B23K 35/26
H05K 3/34
// B23K 35/363
C22C 13/00

(21)Application number : 2001-256218

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 27.08.2001

(72)Inventor : OCHIAI MASAYUKI
YAMAGISHI YASUO
UCHIDA HIROMOTO
KITAJIMA MASAYUKI
TAKEI NARIKAZU
SHONO TADAAKI

(30)Priority

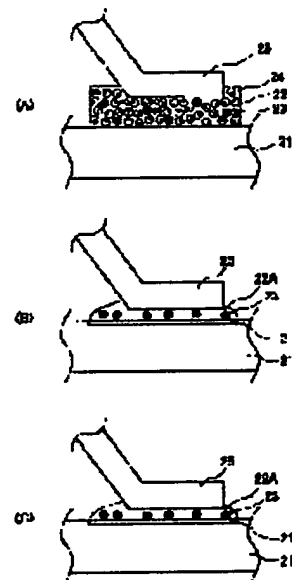
Priority number : 2000361873 Priority date : 28.11.2000 Priority country : JP

(54) SOLDER PASTE AND ELECTRONIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the deterioration of soldered portions in Pb free solder of an Sn-Zn base.

SOLUTION: The paste prepared by mixing solder alloy powder of the Sn-Zn- base Pb free solder having a composition of Sn-8Zn-3Bi with an ordinary flux consisting of rosin, organic solvent, viscous material and surfactant is formed by screen printing using a metal mask. At this time, group IB metal element powder is added in addition to the solder alloy powder into the flux and Zn is captured after soldering to suppress the growth of a compound layer generated at the boundary with wiring patterns by the solid phase reaction of the Zn.

(A) ~ (C) は本発明の第1実施例による
はんだ付け工程を説明する図

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-224880
(P2002-224880A)

(43) 公開日 平成14年8月13日 (2002. 8. 13)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
B 2 3 K 35/22	3 1 0	B 2 3 K 35/22	3 1 0 B 5 E 3 1 9
35/26	3 1 0	35/26	3 1 0 A
H 0 5 K 3/34	5 1 2	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C
// B 2 3 K 35/363		B 2 3 K 35/363	C
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-256218 (P2001-256218)
(22) 出願日 平成13年8月27日 (2001. 8. 27)
(31) 優先権主張番号 特願2000-361873 (P2000-361873)
(32) 優先日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(72) 発明者 落合 正行
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
(72) 発明者 山岸 康男
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
(74) 代理人 100070150
弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

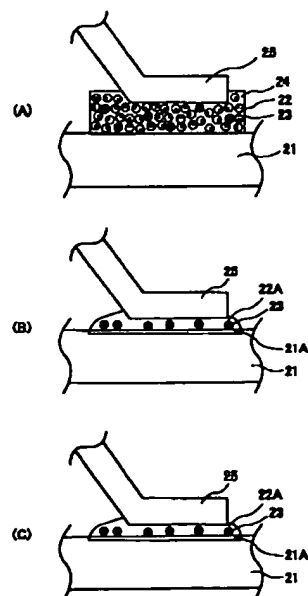
(54) 【発明の名称】 はんだペースト、および電子装置

(57) 【要約】

【課題】 Sn-Zn系のPbフリーはんだにおけるはんだ付け部の劣化を抑制する。

【解決手段】 Sn-8Zn-3Biの組成を有する、Sn-Zn系Pbフリーはんだはんだ合金粉末を、ロジン、有機溶媒、粘調剤および界面活性剤よりなる通常のフラックス中に混合したペーストを、メタルマスクを使ったスクリーン印刷により形成する。その際、フラックス中に、はんだ合金粉末の他にI B族金属元素粉末を添加し、はんだ付け後にZnを捕獲し、Znの固相反応により配線パターンとの界面に生じる化合物層の成長を抑制する。

(A) ~ (C) は本発明の第1実施例によるはんだ付け工程を説明する図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラックスと、
前記フラックス中に分散させた、SnとZnとを構成元素として含む合金粉末と、
前記フラックス中に分散させたI B族元素を構成元素として含む金属粉末とよりなることを特徴とするはんだペースト。

【請求項2】 前記金属粉末は、中心から表面に向けて前記I B族元素の濃度勾配を有することを特徴とする請求項1記載のはんだペースト。

【請求項3】 前記金属粉末は、前記I B族元素の濃度が異なる複数の層を積層して形成されていることを特徴とする請求項1記載のはんだペースト。

【請求項4】 前記金属粉末は、前記I B族元素以外の金属元素よりなる表層を有することを特徴とする請求項1記載のはんだペースト。

【請求項5】 前記金属粉末は20～40μmの範囲の粒径を有することを特徴とする請求項1～4のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【請求項6】 少なくとも表面がCuよりなる端子と、前記端子を覆うはんだ層とを備えた電子装置において、前記はんだ層は、SnとZnとを構成元素として含む合金よりなるマトリクスと、前記マトリクス中に分散した、少なくとも5μmの径を有するI B族元素を構成元素として含む粒子とを含むことを特徴とする電子装置。

【請求項7】 前記粒子は、中心から表面に向けて前記I B族元素の濃度勾配を有することを特徴とする請求項6記載の電子装置。

【請求項8】 前記粒子は、前記I B族元素の濃度が異なる複数の層を積層して形成されていることを特徴とする請求項6記載の電子装置。

【請求項9】 前記粒子は、前記I B族元素の濃度が中心側において高く、表面側において低いことを特徴とする請求項6記載の電子装置。

【請求項10】 前記粒子は、前記I B族元素以外の金属元素よりなる表層を有することを特徴とする請求項6記載の電子装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般に電子装置に係り、特にはんだペーストおよびはんだ実装された部品を含む電子装置に関する。

【0002】はんだ付けは、様々な電子装置において部品を基板上に実装するのに使われている。特に最近の電子機器では配線基板上への部品の高密度実装を実現するために、表面実装技術が使われているが、かかる部品の表面実装においては、いわゆるはんだペーストが使われている。

【0003】

【従来の技術】はんだペーストは典型的にははんだ合金

粉末をロジン、有機溶媒、粘調剤、および界面活性剤中に混合した材料であり、配線基板上に塗布あるいはスクリーン印刷して使われる。はんだペースト成分の混合比率は、はんだ品種によって多少異なるが、概ねはんだ合金粉末9に対してその他1となっている。

【0004】はんだ合金粉末は、溶融はんだをガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法等によって粉末化することで製造され、例えば0.5mmピッチQFP(Quad Flat Package)の実装には粒径20～40μm程度のものが用いられる。

【0005】従来より、はんだ合金粉末としてはSn-Pb系の合金が広く使われていたが、Pbの毒性のため、最近ではPbフリーはんだ合金として、組成がSn-3.0Ag-0.5Cuで表されるAgを3質量%、Cuを0.5質量%含んだSn-Ag-Cu系の合金、あるいは組成がSn-8Zn-3Biで表されるZnを8質量%、Biを3質量%含んだSn-Zn-Bi系の合金が使われている。

【0006】しかし前記Sn-Ag-Cu系のはんだ合金は融点が218℃と、従来のSn-Pb系のはんだの融点よりも35℃も高く、このため耐熱性の低い部品がはんだ付けの際に損傷する危険が避けられない。このため耐熱性の低い部品は熱容量の大きな部品の近傍に配置するなどの配慮がプリント基板設計の際に要求される。さらに、前記Sn-Ag-Cu系のはんだ合金を使う場合には、はんだ付け温度を従来の場合よりも高める必要があるため、はんだ付けのための設備を変更する必要も生じる。

【0007】これに対し、前記Sn-Zn-Bi系のはんだ合金は融点が193℃と、従来のはんだ付け温度よりもわずかに10℃高いだけであるため、部品耐熱性の点での問題は生じず、はんだ付けも既存の設備を使って行うことが可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】図1(A)～(C)

は、Sn-Zn-Bi系のはんだ合金を使ったはんだ付けの例を示す。

【0009】図1(A)を参照するに、電子機器を構成するプリント基板上に形成されたCu配線パターン11上には前記Sn-Zn-Bi系のはんだ合金粉末12を含むはんだペースト13がスクリーン印刷されており、前記はんだペースト13上には表面実装される部品のリード端子14が載置されている。この状態で前記193℃のはんだ融点よりも高い210℃程度に加熱することにより前記はんだ合金粉末12は溶融し、図1(B)に示すようにはんだ層12Aが形成される。

【0010】一方、このようにSn-Zn-Bi系のはんだ合金を使って電子機器のCu配線パターン11に対してはんだ付けを行った場合、ZnとCuとの親和性が高いため、前記Cu配線パターン11中には前記はんだ

合金層12Aとの界面にZnCu化合物層11Aが形成されやすい。

【0011】このようにして形成されたZnCu化合物層11Aは、はんだ合金層12A中におけるZnの固相拡散により、時間と共に図1(C)に示すように成長する。電子機器は運転時に80°C程度の温度になる場合が多く、またかかる温度上昇に伴う熱応力が前記Znの固相拡散を促進する。

【0012】このように配線パターン11とはんだ合金層12との界面にZnCu化合物層11Aが形成されると、図2に示すように前記ZnCu化合物層11Aの表面において接合強度が減少し、破断が生じやすくなり、はんだ付けされたリード端子が基板から離脱してしまう問題が生じる。

【0013】そこで本発明は上記の課題を解決した、新規で有用なはんだペースト、および電子装置を提供することを概括的課題とする。

【0014】本発明のより具体的な課題は、Sn-Zn系のPbフリーはんだを使ったはんだ付け部の経時安定性を向上させることのできるはんだペースト、およびかかるはんだ付け部を有する電子装置を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を、フラックスと、前記フラックス中に分散させた、SnとZnとを構成元素として含む合金粉末と、前記フラックス中に分散させたIB族元素を構成元素として含む金属粉末とよりなることを特徴とするはんだペーストにより、あるいは少なくとも表面がCuよりなる端子と、前記端子を覆うはんだ層とを備えた電子装置において、前記はんだ層は、SnとZnとを構成元素として含む合金よりなるマトリクスと、前記マトリクス中に分散した、少なくとも5μmの径を有するIB族元素を構成元素として含む粒子とを含むことを特徴とする電子装置により、解決する。

【作用】本発明によれば、はんだ合金粉末をフラックス中に分散させたはんだペーストにおいて、前記はんだ合金粉末の他にIB族元素を構成元素として含む粒子を前記フラックス中に分散させておくことにより、はんだ付けの後、端子のCuと結合して有害なZnCu化合物を形成するZnを前記IB族元素により固定することが可能で、その結果はんだ付け部の強度減少を抑制することが可能になる。かかるIB族元素としてはCu、AuあるいはAgを使うことが可能である。

【0016】

【発明の実施の形態】[第1実施例] 図3(A)～(C)は、本発明の一実施例によるはんだ実装工程を示す図である。

【0017】図3(A)を参照するに、電子装置を構成するプリント回路基板のCu配線パターン21上にはS

n-8Zn-3Biの組成を有する、すなわちSnを89質量%、Znを8質量%、Biを3質量%含んだ径が20～40ミクロンのSn-Zn系Pbフリーはんだ合金粉末22を、ロジン、有機溶媒、粘調剤および界面活性剤よりなる通常のフラックス24中に混合したはんだペーストを、メタルマスクを使ったスクリーン印刷により形成する。

【0018】その際、本実施例においては前記フラックス24中に、Cuよりなり径が5～40μm程度、好ましくは前記はんだ合金粉末と同じく20～40μm程度の金属粉末23を、前記合金粉末22とは別に分散させる。

【0019】さらに図3(A)の工程では、前記スクリーン印刷されたはんだペースト上に部品が表面実装され、その結果前記部品のリード端子25が前記はんだペースト上に保持される。

【0020】次に図3(B)の工程において図3(A)の構造を215°Cの温度に加熱し、前記フラックス24の酸化防止作用の下、前記はんだ合金粉末22を溶融させてはんだ合金層22Aを形成する。その際、前記はんだ合金粉末中のZnと前記配線パターン21中のCuとが反応し、前記配線パターン21の表面には薄いZnCu化合物層21Aが形成される。

【0021】さらに本発明では図3(C)の工程において、前記図3(B)の構造を150°C中において100～150時間保持し、その後、前記はんだ合金層22Aを含むはんだ接合部の断面を顕微鏡観察した。

【0022】以下の表1は、本実施例において使われたフラックス24の組成を、また表2は前記はんだ合金粉末22の組成を、さらに表3は前記金属粉末23の組成を示す。さらに表4は、本実施例において使われたはんだペーストの組成(a)～(f)を示す。ただし組成(f)は前記金属粉末23を含まない、従来のはんだペーストに対応する組成である。

【0023】

【表1】

フラックス成分	
ロジン	60 質量部
溶媒	36 質量部
粘調剤	3 質量部
活性剤	1 質量部

【0024】

【表2】

No.	SnとZnを含むはんだ粉末	
	組成(mass%)	融点(°C)
1	Sn-4Zn-4Bi	206
2	Sn-9Zn	199
3	Sn-8Zn-3Bi	183

【0025】

【表3】

No.	1B族の元素を含む金属粉末	
	組成(mass%)	表面被覆
1	純Cu	Snめっき
2	純Cu	キレート処理
3	Sn-10Cu	——
4	Cu-34Zn(C 2680)	——
5	Sn-10Ag	——

【0026】

【表4】

(a)	Sn-8Zn-3Bi 粉末	80 質量部
	Cu-34Zn 粉末	8 質量部
	フラックス成分	12 質量部
(b)	Sn-8Zn 粉末	80 質量部
	純Cu粉末(キレート)	8 質量部
	フラックス成分	12 質量部
(c)	Sn-4Zn-2Bi 粉末	80 質量部
	Sn-10Cu 粉末	8 質量部
	フラックス成分	12 質量部
(d)	Sn-8Zn-3Bi 粉末	80 質量部
	純Cu粉末(Sn メッキ)	8 質量部
	フラックス成分	12 質量部
(e)	Sn-4Zn-2Bi 粉末	80 質量部
	Sn-10Ag 粉末	8 質量部
	フラックス成分	12 質量部
(f)	Sn-8Zn-3Bi 粉末	90 質量部
	フラックス成分	10 質量部

表1よりわかるように、本実施例で使われたフラックスはロジンを含み、有機溶媒を36質量部、粘調剤を3質量部、界面活性剤を1質量部含む標準的なフラックスである。

【0027】一方、表2よりわかるように、本実施例ではNo. 1～No. 3のSn-Zn系はんだ合金組成が使われており、No. 1ではSn92質量%に対して4質量%のZnと4質量%のBiを加えた組成が、またNo. 2ではSn91質量%に対して9質量%のZnを加えた組成が、さらにNo. 3では89質量%のSnに対して8質量%のZnと3質量%のBiを加えた組成が使われている。

【0028】また表3よりわかるように、前記金属粉末としてはNo. 1の試料では純Cu粉末粒子にSnの表面被覆を施したものが、No. 2の試料では純Cu粉末粒子の表面にキレート処理を施したものが、さらにNo. 3の試料では90質量%のSnに10質量%のCuを加えた組成の合金が、No. 4の試料では、64質量%のCuに34質量%のZnを加えた組成の合金が、さらにNo. 5の試料では、90質量%のZnに10質量

(4)

特開2002-224880

6

%のAgを加えた組成の合金が使われている。

【0029】さらに表4よりわかるように、本実施例でははんだペースト試料(a)～(f)をフラックス24、はんだ合金粉末22、および金属粉末23を表中に示した割合で混合することにより形成したが、このうち試料(a)～(e)は前記金属粉末23を含んでいるのに対し、試料(f)は比較対照のための試料であり、前記金属粉末23を加えていない。

【0030】図4は、図3(C)の150°Cでの熱処理工程の後で観察された前記ZnCu化合物層21Aの厚さと時間との関係を示す。

【0031】図4よりわかるように、表4の試料

(a), (b), (d)では、はんだ接合部を150°Cで100時間放置しても、前記ZnCu化合物層21Aの厚さは1μmにも達せず、従って前記はんだ接合部は当初の接合強度を維持しており、試料(e), (c)でも前記ZnCu化合物層21Aの厚さは1.5μmに達しないのに対し、前記はんだペースト中に金属粉末23を導入しなかった試料(f)では、前記ZnCu化合物層21Aの厚さが3μm近くに達しているのがわかる。

【0032】このように、本実施例では前記はんだペースト中にCuを含む金属粉末23を導入することにより、前記Sn-Zn系のPbフリーはんだをつかったはんだ接合部の強度劣化を効果的に回避することが可能になることがわかる。

【0033】図5はSn-Cu系の相平衡図を示す。

【0034】図5を参照するに、Sn-Cu合金は共晶温度227°Cを有し、そのときのSn-Cu合金中のCu含有量は0.7質量%である。一方、系中のCu量をさらに増大させると、合金の融点は急激に上昇する。

【0035】先の試料(a)～(e)においては、前記はんだ合金を215°Cの温度で融解させているが、これらの試料では表4よりわかるように前記共晶組成(Sn-0.7Cu)をはるかに超える量のCuがはんだペースト中に導入されており、その結果、前記CuあるいはCu-Sn粒子23は前記はんだ合金粉末22が融解しても融解することがなく、はんだ合金層22A中に融解しないまま残ることがわかる。

【0036】そこで、本実施例によるはんだ接合部においては、前記はんだ合金層22A中のZnが固相拡散する際に、かかる未融解の金属粒子23に捕獲され、前記Cu配線パターン21Aに到達してZnCu化合物層21Aを成長させるのが抑制される。

【0037】図6は、図4の実験後における前記はんだ合金層22A中の前記金属粒子23について断面構造を観察した結果を示す。

【0038】図6よりわかるように、前記はんだ合金22A中において前記金属粒子23は略球形形状を有し、その周囲にZnCu化合物層が厚く形成されている。か

かるZnCu化合物層は、前記金属粒子23がはんだ合金粉末22中のZnを捕獲して形成されたものと考えられる。前記はんだ合金粉末22A中に導入されたZnは単にはんだ付け工程の際にはんだ合金粉末の融点を低下させるためのものであり、はんだ付けが終了した後はこのように除去しても問題は生じない。

【第2実施例】図7(A)、(B)は、本発明の第2実施例による表面実装型半導体装置を有する電子装置30の構成を示す。

【0039】図7(A)を参照するに電子装置30は配線基板31と前記配線基板31上に実装される半導体装置32とよりなり、前記プリント配線基板31上にはCu配線パターン31Aが形成されている。

【0040】本実施例では前記Cu配線パターン31Aに対応して先の表4中(a)～(e)のいずれかの組成のはんだペーストをスクリーン印刷により塗布し、その上に図7(B)に示すような偏平な形状を有し、側面に表面実装端子32Aを有する半導体装置を載置し、さらにこれを加熱することにより前記はんだペースト中のはんだ合金粉末22を融解させ、前記端子32Aに対応する配線パターンにはんだ付けする。

【0041】はんだペーストとして先に説明した(a)～(e)の組成のものを使うことにより先に図4で説明したようにZnCu化合物層21Aの成長が抑制され、本実施例による電子装置30でははんだ付け部の接合強度が長期間にわたり安定し、結果信頼性および寿命が向上する。

【第3実施例】図8(A)、(B)は、第1実施例とは構成が異なる本発明の一実施例によるはんだ付け工程を示す図である。

【0042】図8(A)を参照するに、引張り試験用のCuブロック33上に、はんだペースト34を、メタルマスクを用いて印刷している。はんだペーストは、表5に示す2種類のはんだ粉末(合金粉末、合金)35a、35bと、表6に示す2種類の金属粉末(粒子)36a、36bと、表7に示すフラックス37とを用い、各表中同一の番号のものを組み合わせて2種類作成したものの中のいずれかである。2種類のはんだペースト(はんだペースト試料)(g)、(h)の組成を表8に示す。

【0043】

【表5】

No.	SnとZnを含むはんだ粉末	
	組成(mass%)	融点(℃)
1	Sn-9Zn	199
2	Sn-8Zn-3Bi	183

【0044】

【表6】

No.	1B族の元素を含む金属粉末(mass%)	
	外周部	中核部
1	Snめっき	Sn-40Cu
2	Sn-5Cuめっき	Sn-30Cu

【0045】

【表7】

フラックス成分	
ロジン	80質量部
溶媒	36質量部
粘稠剤	3質量部
活性剤	1質量部

【0046】

【表8】

(g)	Sn-9Zn はんだ粉末	80質量部
	Sn メッキ/Sn-40Cu 金属粉末	8質量部
	フラックス成分	12質量部
(h)	Sn-8Zn-3Bi はんだ粉末	80質量部
	Sn-5Cu メッキ/Sn-30Cu 金属粉末	8質量部
	フラックス成分	12質量部

ここで、金属粉末36a、36bは、表6に示すように、Sn-40Cuからなるコア(中核部)(図8

(A)中A部)の表面にSnをメッキ(図8(A)中B部)したもの(表6中No. 1)と、Sn-30Cuからなるコア(中核部)(図8(A)中A部)の表面にSn-5Cuをメッキ(図8(A)中B部)したもの(表6中No. 2)の2種類である。なお、金属粉末は、これらメッキ等の方法により層を積層して形成した構成に代えて、例えば、これらメッキ等の方法により層を積層して形成した後、熱処理を施すことによって各層間で金属を拡散させ、実質的に各層の界面が消失し、Cuの濃度勾配を有するように構成してもよい。一方、図8(A)中、はんだ粉末35a、35bは、Znの結晶粒(図8(A)中C部)を含んだ状態を模式的に示している。

【0047】図8(A)に示すはんだペーストを印刷したCuブロックを2個作製し、はんだペースト側を突き合わせた状態で215℃に加熱し、図8(B)に示すようにはんだ粉末を溶融し、接合させ、引張り試験片を作製した。

【0048】このとき、はんだ粉末35a、35bが溶融し、溶融したZnがCuブロック33のCuと反応してZnCu化合物層を不可避免的に形成し、さらにはんだ冷却後のZnの固相拡散によりZnCu化合物層が成長すること(図示せず。図3参照)およびZnの結晶粒が金属粉末に捕獲されることにより(図8(B))このZnCu化合物層の成長が抑制されることは前記第1実施例で説明したとおりである。

【0049】上記はんだペースト(g)、(h)と比較参照するために、表9に示す組成のはんだペースト(はんだペースト試料)(i)、(j)を用いて同様の引張り試験片を作製した。

【0050】

【表9】

(i)	Sn-8Zn-3Bi 粉末	88 質量部
	フラックス成分	12 質量部
(j)	Sn-8Zn-3Bi 粉末	80 質量部
	純Cu金属粉末	8 質量部
	フラックス成分	12 質量部

上記の各引張り試験片について引張り試験を行った結果、はんだペースト(g)、(h)を用いた引張り試験片は、金属粉末を含まないはんだペースト(i)を用いた引張り試験片と同等の $8.8 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 以上の接合強度が得られた。これに対して、純Cu金属粉末を含むはんだペースト(j)を用いた引張り試験片は、前記第1実施例で着目したZnCu化合物層の厚みについては第1実施例で説明した効果を有するものの、 $6.8 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 程度の接合強度しか得られなかった。

【0051】また、上記の各引張り試験片を、150℃に保った恒温槽に100時間放置した後、引張り試験を行った結果、はんだペースト(g)、(h)を用いた引張り試験片は、接合強度の変化がなかったが、はんだペースト(i)を用いた引張り試験片は、著しい接合強度の低下を生じた(図3のはんだペースト(f)参照。))。

【0052】上記の結果において、純Cu金属粉末を含むはんだペースト(j)を用いた引張り試験片は、はんだ接合部に純Cu金属粉末が混入して、はんだと金属粉末との濡れ(馴染み)がやや不十分となり、初期の接合強度が低下したものである。また、はんだペースト

(i)を用いた引張り試験片を150℃に保持したときに著しい接合強度の低下を生じたのは、第1の実施例でも示したとおりであり、これは、従来例で説明したように熱応力がZn(Zn結晶粒)の固相拡散を促進し、ZnCu化合物層の厚みを増したためである。

【0053】これに対して、表層にCuを含まないSnのみの層を形成したはんだペースト(g)を用いた引張り試験片、あるいは、中心側よりも表面側の方がCuの濃度が低くなるように形成したはんだペースト(h)を用いた引張り試験片は、はんだと金属粉末との濡れ(馴染み)が十分であり、かつ、熱応力作用時も含めてZnを金属粉末が捕獲するため、初期の接合強度が低下することなく、また、ZnCu化合物層の成長による経時的な接合強度の低下がない、信頼性の高い接合部を得ることができる。

【0054】ここで説明した第3の実施例のはんだ付け工程は、第1の実施例のものと同様に、第2の実施例の

電子装置に好適に適用することができる。

【0055】以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

(付記)

(付記1) フラックスと、前記フラックス中に分散させた、SnとZnとを構成元素として含む合金粉末と、前記フラックス中に分散させたI B族元素を構成元素として含む金属粉末とよりなることを特徴とするはんだペースト。

【0056】(付記2) 前記金属粉末の構成元素の1つがSnであることを特徴とする付記1記載のはんだペースト。

【0057】(付記3) 前記金属粉末は、前記合金粉末中における前記I B元素の固溶限界を超えるような量で含まれていることを特徴とする付記1または2記載のはんだペースト。

【0058】(付記4) 前記金属粉末は、中心から表面に向けて前記I B族元素の濃度勾配を有することを特徴とする付記1～3のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0059】(付記5) 前記金属粉末は、前記I B族元素の濃度が異なる複数の層を積層して形成されていることを特徴とする1～3のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0060】(付記6) 前記金属粉末は、前記I B族元素の濃度が中心側において高く、表面側において低いことを特徴とする付記4または5記載のはんだペースト。

【0061】(付記7) 前記金属粉末は、前記I B族元素以外の金属元素よりなる表層を有することを特徴とする付記1～3のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0062】(付記8) 前記表層を構成する金属元素がSnであることを特徴とする付記7記載のはんだペースト。

【0063】(付記9) 前記金属粉末は、5μm以上の粒径を有することを特徴とする付記1、3～7のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0064】(付記10) 前記金属粉末は、20～40μmの範囲の粒径を有することを特徴とする付記1、3～7、9のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0065】(付記11) 前記金属粉末は、構成元素のひとつがSnであることを特徴とする付記1、3～7、9、10のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0066】(付記12) 前記I B族元素はCu、AuおよびAgよりなる群から選択されることを特徴とす

る付記1、3～7、9～11のうち、いずれか一項記載のはんだペースト。

【0067】(付記13) 少なくとも表面がCuよりなる端子と、前記端子を覆うはんだ層とを備えた電子装置において、前記はんだ層は、SnとZnとを構成元素として含む合金よりなるマトリクスと、前記マトリクス中に分散した、少なくとも5 μ mの径を有するIB族元素を構成元素として含む粒子とを含むことを特徴とする電子装置。

【0068】(付記14) 前記粒子は、中心から表面に向けて前記IB族元素の濃度勾配を有することを特徴とする付記13記載の電子装置。

【0069】(付記15) 前記粒子は、前記IB族元素の濃度が異なる複数の層を積層して形成されていることを特徴とする付記13記載の電子装置。

【0070】(付記16) 前記粒子は、前記IB族元素の濃度が中心側において高く、表面側において低いことを特徴とする付記14または15記載の電子装置。

【0071】(付記17) 前記粒子は、前記IB族元素以外の金属元素よりなる表層を有することを特徴とする付記13記載の電子装置。

【0072】(付記18) 前記粒子は20～40 μ mの範囲の粒径を有することを特徴とする付記13～17のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0073】(付記19) 前記粒子は略球形を有することを特徴とする付記13～18のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0074】(付記20) 前記IB族元素はCu、AuおよびAgよりなる群から選択されることを特徴とする付記13～19のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0075】(付記21) 前記端子はCuによりめっきされていることを特徴とする付記13～19のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0076】(付記22) 前記端子はCuZn合金によりめっきされていることを特徴とする付記13～19のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0077】(付記23) 前記マトリクスは、Znを約8質量%、Biを約3質量%含むことを特徴とする付記13～19のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0078】(付記24) 前記マトリクスは、前記IB族元素を、固溶限界まで含むことを特徴とする付記1

3～19のうち、いずれか一項記載の電子装置。

【0079】

【発明の効果】 本発明によればSn-Zn系のPbフリーはんだペーストにおいて、はんだ合金粉末粒子の他にIB族元素を構成元素として含む金属粉末粒子をフラックス中に分散させることにより、はんだ付け後、はんだ合金層中を固相拡散してCu配線パターンと反応するZnを前記IB族元素よりなる金属粉末粒子により捕獲することが可能で、その結果、はんだ接合部を安定化できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)～(C)は従来のはんだ付け工程を説明する図である。

【図2】従来のはんだ付け工程における問題点を説明する図である。

【図3】(A)～(C)は本発明の第1実施例によるはんだ付け工程を説明する図である。

【図4】図3のはんだ付け工程の効果を示す図である。

【図5】Sn-Cu系の相平衡図を示す図である。

【図6】はんだ合金中におけるIB族金属粒子の状態を示す図である。

【図7】(A)、(B)は、本発明の第2実施例による電子装置の構成を示す図である。

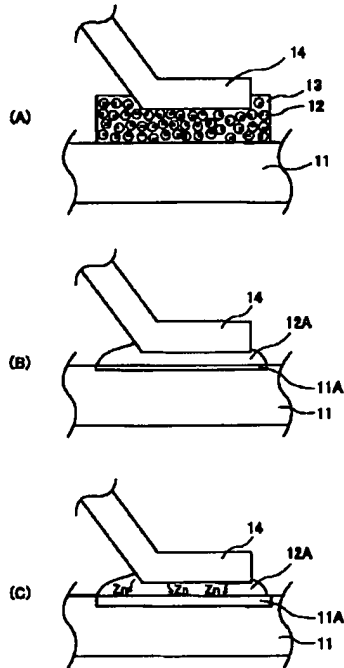
【図8】(A)～(C)は本発明の第3実施例によるはんだ付け工程を説明する図である。

【符号の説明】

11, 21 配線パターン
12, 22 はんだ合金粉末
12A, 22A はんだ合金層
13, 24 フラックス
14, 25 端子
23 IB族金属粉末粒子
30 電子装置
31 配線基板
31A 配線パターン
32 半導体装置
32A 端子
33 Cuブロック
34 はんだペースト
35a, 35b はんだ粉末
36a, 36b 金属粉末
37 フラックス

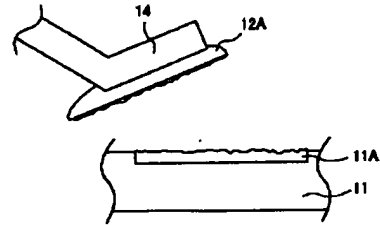
【図1】

(A) ~ (C) は従来のはんだ付け工程を説明する図



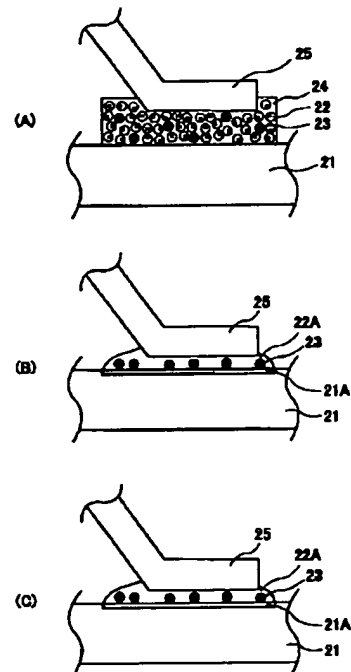
【図2】

従来のはんだ付け工程における問題点を説明する図



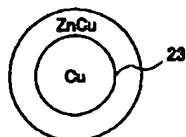
【図3】

(A) ~ (C) は本発明の第1実施例によるはんだ付け工程を説明する図



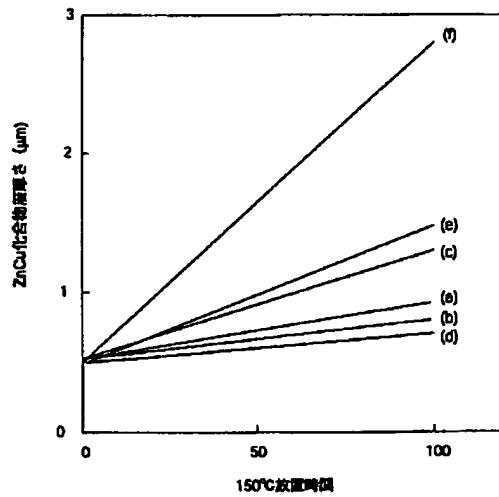
【図6】

はんだ合金中におけるI B族金属粒子の状態を示す図



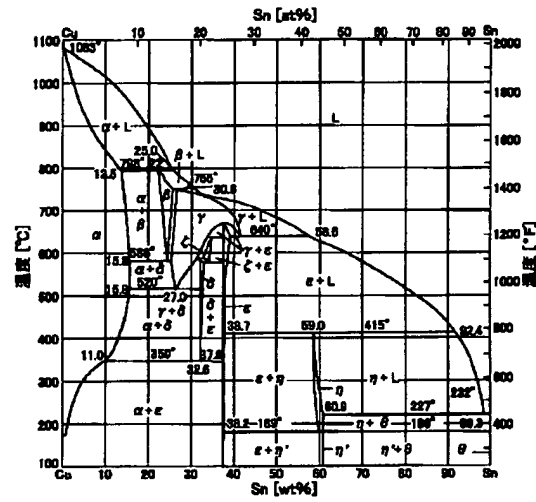
【図4】

図3のはんだ付け工程の効果を示す図



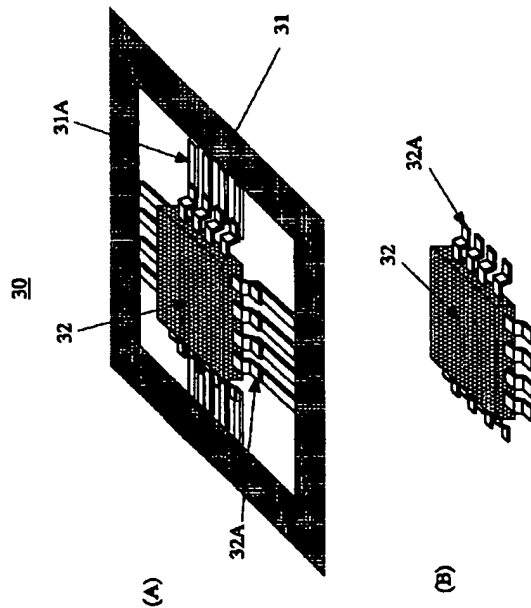
【図5】

Sn-Cu系の相平衡図を示す図



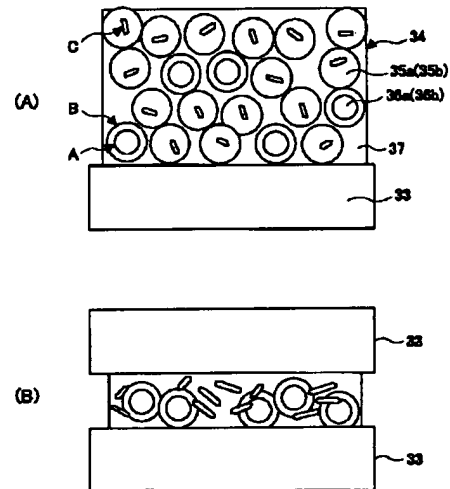
【図7】

(A)、(B)は、本発明の第2実施例による電子装置の構成を示す図



【図8】

(A)～(C)は本発明の第3実施例によるはんだ付け工程を説明する図



フロントページの続き

(72)発明者 内田 浩基
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号 富士通株式会社内
(72)発明者 北嶋 雅之
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号 富士通株式会社内

(72)発明者 竹居 成和
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号 富士通株式会社内
(72)発明者 庄野 忠昭
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番
1 号 富士通株式会社内
F ターム(参考) 5E319 AA03 AA06 AC01 BB02 BB05
BB08 BB09 CC22 GG03

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-062687

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl. B23K 35/26
B23K 35/14
B23K 35/40

(21)Application number : 2001-252549

(71)Applicant : SANEI KASEI KK

(22)Date of filing : 23.08.2001

(72)Inventor : SEKINE SHIGENOBU
KUWABARA YOSHIKI
SUENAGA HIROYOSHI

(54) SOLDER EXCELLENT IN RUPTURE RESISTANCE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solder and a manufacture thereof, in which a nickel phase having the rupture resistance enhancing effect is finely dispersed, by reducing the diffusion of tin into a NiP layer to inhibit phosphor segregation.

SOLUTION: This solder powder has a nanocomposite structure with nickel particles dispersed in great number on the surface layer of tin-based solder ball particles. The solder powder is obtained in such a way that a molten tin-based solder is supplied on a disc, at least upper surface of which being nickel, rotating horizontally at high speed, for example. Thereby the molten solder is subjected to centrifugal force, resulting in being scattered radially as small droplets, followed by quenching in a gas phase. The diameter of the nickel fine particle is preferably ten nanometers or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62687

(P2003-62687A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
35/14		35/14	Z
35/40	3 4 0	35/40	3 4 0 F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2001-252549 (P2001-252549)	(71) 出願人	596023784 三栄化成株式会社 東京都中央区日本橋三丁目1番8号
(22) 出願日	平成13年8月23日 (2001.8.23)	(72) 発明者	関根 重信 東京都葛飾区東立石2-19-9
		(72) 発明者	桑原 芳樹 東京都渋谷区本町6丁目40番11号
		(72) 発明者	末永 博義 神奈川県横浜市緑区竹山4-4-106
		(74) 代理人	100067057 弁理士 青麻 昌二

(54) 【発明の名称】 耐破断性に優れたハンダ及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 Ni P層中へのS nの拡散を低減させP偏析を抑制して耐破断を高める効果を持つニッケル相を微細分散させたハンダ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 錫を主成分とするハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子が多数分散しているナノコンポジット構造を有するハンダ粉末である。このようなハンダ粉末は、例えば、高速水平回転する少なくとも上面がニッケルであるディスク上に錫を主成分とするハンダの溶融物を供給し、該溶融物に遠心力を作用させて小滴として放射状に飛散させ気相中で急冷することにより得られる。ニッケルの微小粒子の粒径は10nm (ナノメートル) 以下が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 錫を主成分とするハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子が多数分散しているナノコンポジット構造を有することを特徴とする耐破断性に優れたハンダ。

【請求項 2】 ハンダの球状粒子の粒径が $1 \sim 800 \mu\text{m}$ (マイクロメートル) の範囲である請求項 1 に記載の耐破断性に優れたハンダ。

【請求項 3】 ハンダの球状粒子の表層に分散しているニッケルの微小粒子の粒径が 10 nm (ナノメートル) 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の耐破断性に優れたハンダ。

【請求項 4】 ニッケルの微小粒子が多数分散している表層の厚さが 500 nm (ナノメートル) 以下である請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の耐破断性に優れたハンダ。

【請求項 5】 高速水平回転する少なくとも上面がニッケルであるディスクの上に錫を主成分とするハンダの溶融物を供給し、該溶融物に遠心力を作用させて小滴として放射状に飛散させ気相中で急冷することを特徴とするハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子が多数分散しているナノコンポジット構造を有する耐破断性に優れたハンダの製造方法。

【請求項 6】 錫を主成分とするハンダの球状粒子と、粒径がその十分の一以下のニッケル球状粒子とを混合し攪拌して、相対的な摩擦運動を与えることを特徴とするハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子が多数分散しているナノコンポジット構造を有する耐破断性に優れたハンダの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、耐破断性に優れたハンダ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体デバイスの高密度化、高機能化、小型化は半導体の入出力ピン数の増加、電極サイズや電極ピッチの減少をもたらしている。そのため、従来のワイヤボンディング方式ではワイヤ同士の接触や、インダクタンスが問題となるため、マイクロ粉末パンプ方式が主流となりつつある。しかしながら、マイクロ粉末パンプ方式では一度に多接点の接続を行うためにワイヤボンディング方式と比較してハンダ温度が高く、またハンダ時間が長時間となる傾向がある。このため電極 (Cu) 上の NiP 保護層 (Cu 層への Sn 拡散防止目的で形成される) への Sn 拡散が強く起こり、NiP 層中の P 偏析に起因する破断が起こり易くなっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は NiP 層中への Sn の拡散を低減させ P 偏析を抑制して耐破断性に優れた効果を示す粉末状又はボール状のハンダ及びその製

造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる耐破断性に優れたハンダは、錫を主成分とするハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子が多数分散しているナノコンポジット構造を有することを特徴とする。ハンダ粒子の粒径は、使用対象や使用条件に応じて任意に選択できる。通常通常 $1 \sim 800 \mu\text{m}$ (マイクロメートル) の範囲の粉末状乃至ボール状のものが用いられている。

【0005】このようなナノコンポジット構造を有するハンダの製造方法としては、遠心アトマイズ法、ミリング法、無電解メッキ法、蒸着法などが挙げられる。

【0006】遠心アトマイズ法的应用について具体的に説明する。これは、高速水平回転する少なくとも上面がニッケルであるディスクの上に錫を主成分とするハンダの溶融物を供給し、該溶融物に遠心力を作用させて小滴として放射状に飛散させ気相中で急冷する方法である。

【0007】ハンダの溶融物が回転するディスクのニッケル面に落下し遠心力により小滴として放射状に飛散する際に、回転ディスクのニッケル面が僅かに削り取られ微小粒子としてハンダの溶融物の小滴に付着同伴され、その小滴が固化して球状粒子となる際にその表層に分散する。

【0008】回転ディスクの直径が大きいほど、また回転数が多いほど、得られる粒子の粒径が小さく、また粒度分布が狭くなる。回転ディスクの直径は $30 \sim 40 \text{ mm}$ 、回転数は $20,000 \text{ rpm}$ 以上が好ましい。

【0009】上記の条件では、ハンダの球状粒子の表層に分散しているニッケルの微小粒子の粒径は 10 nm (ナノメートル) 以下、ニッケルの微小粒子が多数分散している表層の厚さは 500 nm (ナノメートル) 以下になる。これは耐破断性に優れたハンダとして好ましい性状である。

【0010】回転ディスクのニッケル面に供給するハンダ溶融物の温度は、その融点 $+10^\circ\text{C} \sim +250^\circ\text{C}$ の範囲に制御するのが適当である。ニッケル面に供給するハンダ溶融物の温度がその融点 $+10^\circ\text{C}$ より低い場合には、ハンダ溶融物が凝固するまでの時間が短すぎるために回転ディスクのニッケルをハンダ溶融物中に取り込むことが困難となり、また、ハンダ溶融物の温度がその融点 $+250^\circ\text{C}$ より高い場合にはハンダ溶融物の凝固までの時間が長すぎるために、ハンダの球状粒子全体にニッケルの微小粒子が分散してしまう。

【0011】このようなナノコンポジット構造を有するハンダの製造方法の他の例として、メカニカルミリング法的应用が挙げられる。この方法では、錫を主成分とするハンダの球状粒子と、粒径がその十分の一以下のニッケル球状粒子とを混合し攪拌して、相対的な摩擦運動を与えればよい。

【0012】先に述べたように、マイクロ粉末パンプ方

10

20

30

40

50

式では一度に多接点の接続を行うためにワイヤボンディング方式と比較してハンダ温度が高く、またハンダ時間が長時間となる傾向がある。このため電極(Cu)上のNiP保護層(Cu層へのSn拡散防止目的で形成される)へのSn拡散が強く起こり、NiP層中のP偏析に起因する破断が起こり易くなっている。NiP保護層へのSnの拡散深さを低減させるためには、ハンダ時にSnとNiを合金化させることによるSn中へのNiの拡散ポテンシャルを低下させることが有効である。一方、Snハンダそのものの融点を上昇させず(Snより高融点金属との合金化は防止)、またハンダ時(短時間)には有効なSnとの合金化を図ることが必要となる。本発明のハンダは、錫を主成分とするハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子が多数分散しているナノコンポジット構造とすることにより、上記問題の解決を図ったものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0014】

【実施例1】直径3.5mmのチタン製回転ディスク本体上にニッケル層を2mm溶射することにより作成した回転ディスクを用いた。ハンダ粒子の母相となる純度99.9%の錫(融点:231℃)を300℃の温度で溶融し、アルゴンガス雰囲気中で上記回転ディスク(20,000rpm)上に落下させ、溶融物に遠心力を作用させて水滴として放射状に飛散させ気相中で急冷することより直径250μmのハンダの球状粒子を得た。図1は実施例1のハンダ粒子のSEM(走査型電子顕微鏡)写真、図2は実施例1のハンダ粒子中のNi(多数の白点)のマッピング図(TEMを用いたEDX分析)であり、ハンダの球状粒子の表層にニッケルの微小粒子(粒径10nm以下)が多数分散している状態が認められる。なおニッケルの含有量は0.46wt%であった。

【0015】

【比較例1】回転ディスクとしてNi溶射層を設けないチタン製回転ディスクを使用した以外は実施例1と同様にして直径250μmのハンダを作製した。

【0016】BGA(Ball Grid Array)基板同士を実施例1及び比較例1のハンダを用いて接合した後、各接合点10箇所について非溶解BGAシェアテスト(蹴飛ばす、弾くことによる力)及びプルテスト(掴んで引っ張ることによる力)を行った結果を表1に示す。なお測定スピードは0.5mm/secであった。

【0017】

【表1】

試験番号	シェアテスト(Kg)		プルテスト(Kg)	
	実施例1 のハンダ	比較例1 のハンダ	実施例1 のハンダ	比較例1 のハンダ
1	2.073	0.956	3.594	1.106
2	2.064	0.868	3.357	2.207
3	2.063	0.881	3.428	2.196
4	2.100	1.101	3.134	1.271
5	2.054	1.270	3.231	1.414
6	2.100	1.283	3.237	1.672
7	2.065	1.427	3.160	2.443
8	2.087	1.591	3.233	2.003
9	1.967	1.672	3.267	1.678
10	2.106	1.225	3.003	1.538

【0018】

【発明の効果】耐破断性に優れたハンダが得られる。

【図面の簡単な説明】

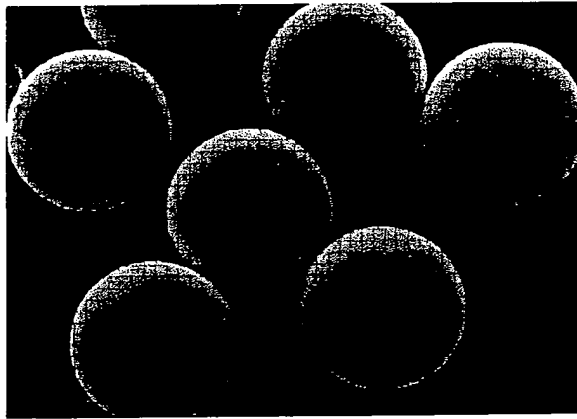
【図1】実施例1のハンダ粒子のSEM(走査型電子顕微鏡)写真である。

【図2】実施例1のハンダ粒子中のNiのマッピングである。

(4)

特開2003-62687

【図1】



【図2】

